

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **02-190489**

(43)Date of publication of application : **26.07.1990**

(51)Int.CI.

C23G 5/00
B23K 1/20

(21)Application number : **01-312256**

(71)Applicant : **PLESSEY OVERSEAS PLC**

(22)Date of filing : **30.11.1989**

(72)Inventor : **WORT CHRISTOPHER JOHN**
PICKERING KIM LOUISE
PEDDER DAVID JOHN

(30)Priority

Priority number : **88 8827933** Priority date : **30.11.1988** Priority country : **GB**

(54) CLEANING METHOD OF METALLIC SURFACE

(57)Abstract:

PURPOSE: To remove metal oxide from metallic surfaces and to effectively clean these metallic surfaces by extracting oxygen from the metal oxide with atom hydrogen generated in the powerful microwave frequency plasma of hydrogen-contg. gases.

CONSTITUTION: The hydrogen-contg. gases are admitted into a reaction apparatus above the microwave plasma cavity. The electric field of the powerful microwave frequency generates the cracking of the gases described above and generates the plasma. The gaseous flow sweeps downstream the species of the atomic hydrogen generated in the plasma by the action of a vacuum pump and to bring these species into collision against the surface of a sample metal. The atomic hydrogen extracts oxygen from the surface oxide of the metal, thereby generating the cleaned metallic surfaces. The gases described above preferably contains the mixture composed of an inert gas and hydrogen. The cleaning method described above is applicable to cleaning of the metallic surfaces by a dry solder reflow method.

⑯ 公開特許公報 (A)

平2-190489

⑯ Int. Cl. 5

C 23 G 5/00
B 23 K 1/20

識別記号

庁内整理番号

H 8722-4K
6919-4E

⑯ 公開 平成2年(1990)7月26日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全5頁)

④ 発明の名称 金属表面の清浄化方法

② 特 願 平1-312256

② 出 願 平1(1989)11月30日

優先権主張

② 1988年11月30日 ③ イギリス(GB) ④ 8827933.6

② 発明者 クリストファー ジョ

イギリス国エヌエヌ12 8ジエイワイ, ノーザンツ, トウ
ン ワート セスター, パティシャル, レイズ ロード 55

② 発明者 キム ルイーズ ピッ

イギリス国エヌエヌ1 3イーアール, ノーザンブトン,
カーリング ワトキンズ テラス 6

② 発明者 デビット ジョン ベ

イギリス国ワークス. ロング コムブトン, クラークス
ター レーン, レイレイ (番地なし)

② 出願人 ブレッサー オーバー

イギリス国, アイジー1 4エイキュー, エセツクス, イ

シーズ リミテッド

ルフォード, ピカレージ レーン (番地なし)

④ 代理人 弁理士 浅村皓

外3名

明細書

1. 発明の名称

金属表面の清浄化方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 水素を含むガスの強力なマイクロ波周波数プラズマ内に生ずる原子水素によって金属酸化物から酸素を抽出することにより金属面から金属酸化物を除去する金属表面の清浄化方法。
- (2) 水素を含むガスの強力なマイクロ波周波数プラズマ内に生ずる原子水素によって金属酸化物から酸素を抽出することにより焼接面から金属表面酸化物を除去する乾燥リフロー方法。
- (3) 前記ガスが不活性ガス及び水素の混合物を含んでいる請求項1又は2に記載の方法。
- (4) 前記不活性ガスがアルゴンである請求項2に記載の乾燥リフロー方法。
- (5) フリップチップ接合に応用された請求項2に記載の乾燥リフロー方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、金属表面酸化物の除去により金属表面を清浄化する方法に関するものであるが、専らこれに制限されるものではなく、乾燥リフロー方法 (dry solder reflow process) にて金属表面を清浄化することに応用可能なものである。乾燥リフロー方法は、使用される液体フラックスが真空処理技術と両立しないで、鐵のリフローの後で望ましくない残留物を残す恐れのあるような温式処理の欠点を回避するものである。

〔従来の技術、および発明が解決しようとする課題〕

乾燥リフロー方法はフリップチップ接合に応用出来る。フリップチップ鐵接合はマイクロ電子工学の応用面に使用される真の「面積接合」技術である。接合位置がチップの脚部に形成されるワイヤー接合及びテープ自動化接合技術とは対照的に、鐵接合 (solder bond) はフリップチップ構成素子の何れの部分にも位置させることが出来る。鐵接合方法は表面取付け印刷回路基板技術を使用して製造される同じ型式の回路よりも遥かに小さい寸

法を有するシリコン対シリコンのマルチチップモジュールに適用されており、又異なる材料の検出器の大なる配列体が緊密に接合されている熱検出器配列体のような種々のヘテロ構造にも応用されている。通常、織リフロー及び織接合の両者に対して液体フラックスが必要とされ、その為に潜在的に腐蝕性のフラックス残留物を除去する為に接合の後で厳重な清浄化が必要とされるのである。信頼性のあるフラックス無しの織リフロー法及び織接合方法の開発は、織接合組立体及び接合作業の後で残される恐れのある腐蝕性残留物を清浄化する必要を回避させる。

乾式処理織接合 (dry process soldering) は、織表面を剥う通常 10 nm の厚さの自然酸化物 (native oxide) に対する複数種のガス相 (species) の相互作用に依存するものである。この相互作用の結果として酸化物はガス流によって除去される蒸発性生成物に変換される。鉛-錫の乾式処理に関する最近の研究 [1] は、 CF_2Cl_2 、 CF_4 及び SF_6 のようなハロゲン

マ内で生ずる原子水素により、酸素が金属酸化物から抽出されることによって金属表面から金属酸化物が除去される。

本発明によって又、フリップチップ織接合の応用面に使用するのに著しく適した乾織リフロー方法が提供されるが、この乾織リフロー方法に於ては水素を含むガス（例えば不活性ガスと水素の混合物）の強力なマイクロ波周波数プラズマ内で生ずる原子水素により酸素が金属酸化物から抽出されることによって織接面から金属表面酸化物が除去される。

プラズマ励起周波数 $> 500 \text{ Hz}$ がこの方法に於て必要な著しい量の原子水素のスペシーズを得るために必要である。主な利点は (i) この技術が真空と両立出来ること、(ii) フラックス・ガスが安価で毒性がないこと、(iii) リフローの後で酸性の残留物が残されないこと、(iv) 酸素が腐蝕を生じないで抽出され、従って金属織との反応を生じないこと、(v) 試料が著しい電荷（即ちプラズマに対する電位差）を得ることがなく、従って銅

ン含有ガスの使用を中心にして行われて来た。しかし、これらのガスの 1 つの欠点は、酸化物は効率よく除去されるけれども残留ハロゲン化物が処理された試料の露出面に残されることである。これらの残留物は大気中の湿気に曝露されると、織表面及びその他の露出された薄い金属フィルムを腐蝕させる。表面酸化物に対する腐蝕作用は又、織接合高さの精密な制御に悪影響を与え、このことは若干の応用面に於て臨界的な要因になり得るのである。ハロゲン化されたガスに於けるこれらの望ましくない作用は織リフローに対する異なる乾式フラックスの現在の研究に於ける調査に導かれたのである。

本発明は、上述の従来技術の織接合作業に於ける欠点を排除した性能の良好な金属表面清浄化方法を提供することである。

[課題を解決する為の手段及び作用]

広範に述べられた本発明により、金属表面を清浄化する方法が提供されるが、この方法に於ては、水素を含むガスの強力なマイクロ波周波数プラス

クレーン電子回路処理 (sensitive electronics processing) の間にイオン衝撃（攻撃）による損傷が回避されることである。

原子水素が酸化された表面と相互作用する時に興味のある 2 つの作用が生ずる。第 1 に、酸素の抽出が生じて、これにより水素が化学的に表面酸化物を減少させ、自身を水蒸気に変換させ、これがポンプにより排除される。この機構は Sn-Pb 錫の場合に適用されるが、これに於ては錫及び鉛の自然酸化物が原子水素によって金属の状態に還元されるのである。第 2 の場合はシリコン酸化物面に適用され、この場合水素は酸素及びシリコンの両者と反応して揮発性生成物 (H_2O 及び SiH_4) を形成する。この場合、単なる化学的還元でなく、表面腐蝕が生ずるのである。

本発明の方法を説明する為に、ここでは通常水素が、ガスとしてこの場合問題になる織接方法に適する低温で、僅かであるけれども還元作用を有する 2 原子の分子であることを述べなければならない。水素の反応性は、分子が分解されて原子

水素が生ずる場合に著しく増大する。原子水素は酸素を離の表面酸化物から抽出してOH又はH₂Oを形成し、これらのものは揮発性で塗装部分から除去出来る。反応生成物は酸性でないから、塗面又は真空装置の腐蝕を生じないのである。

分子水素は若干の技術によって原子水素に分解され得る。即ち

① Wフィラメント

② 光分解

③ 放電

④ 2000℃のWフィラメントが~7% (7%以下)の効率によってH₂を2H⁺に分解するが、しかし、Wフィラメントは又熱イオン的に大量の電子及び熱を放出し、これがSi回路を損傷し、従って乾燥処理技術に対して不適当である。

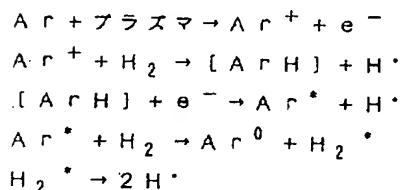
⑤ H₂の光分解はスペクトルの真空UV範囲の波長にて生ずる。エクサイマー・レーザーが使用されて来たが、この装置の設備経費は採用し難いほど高価である。

⑥ 特に強力なプラズマ内の電気放電は、プラ

ズマ密度が著しい分解を生じさせるのに充分である場合には大なる濃度の原子水素を発生させる。電子に対する非弾性的衝突による水素の分解は8.8eVのエネルギーを必要とする。この方法に対する衝突断面は~1×10⁻¹⁵ cm²である。

本発明によるマイクロ波周波数プラズマの使用は、高い程度のイオン化 (10%まで) 及び電子密度 (10¹²~10¹³ cm⁻³) を生じさせることが出来、従ってH₂分解速度を向上させるのである。マイクロ波プラズマはH⁰ [2, 3] の発生の為のPECVD法に正式に使用されている。高いプラズマ密度は高い濃度の原子スペシーズ (複数種の原子) を発生させ、これが又高い酸化物除去速度を生じさせ、従って処理時間の短縮を与えるのである。

従って、水素プラズマに基づく乾式処理装置の設計を考える場合、重要な規範はH⁺の過平衡濃度を効率よく生じさせることである。水素プラズマ内にArを添加することは次の機構でH⁺の濃度を増加させることが期待される。



上述の作用に加えて、アルゴンはプラズマ密度を増加させて抵抗に於ける放電を保持するのを助ける。

原子水素は第3物体衝突過程 [4] によって安定なH₂分子を形成するように再結合されるだけである。この第3物体は一般に反応装置壁部であって、プラズマ容器の設計は効率よく乾式処理を行い得る為の重要な因子と考えられるのである。

プラズマ内の酸素不純物を最少限に保持する為に乾式処理装置は乾式処理の前に1.36×10⁻⁵ g/cm² (10⁻⁵ torr) の基本室圧力にて1.36×10⁻² g/cm² (10 torr) を超過する圧力にて作動するように設計されていた。

[実施例]

例として、本発明の乾式リフロー塗装方法を実

施する装置を示す添付図面が参照される。

さて図面を参照し、図示の装置は回転ポンプと油抜放ポンプの組合せ11及び10によって推進されるように配置された直径5.08 cm (2") の円筒形の溶融シリカ真空室1から成っている。この室内には温度監視制御を行う為の熱電対 (図示せず) を有する電気加熱台2がある。この台2は基板内のオーリング・シール13を通る棒12を動かすことによって室内を上下に動かされることが出来る。この室の頂部には小さい同調可能なマイクロ波空所4に連通する円錐形部分3があり、200W、2.45 GHzのマイクロ波発生器6によってこのマイクロ波空所内にプラズマ5が発生され得るようになっている。アルゴン・水素ガス混合物7がマイクロ波空所の頂部内に導入され、これの流速が精密ニードル弁によって制御されるようになっている。ガス流はプラズマ5内に発生された原子水素のスペシーズ (種類のこと) を下方に、加熱された台2上の試料チップ8のような量被覆試料に向って拂き流すようになされる。

穿孔された板 8 の形状の接地されたマイクロ波シールドがマイクロ波周波数の電場からチップの鍍接面を護るのに使用され、鋼の表面荷電（及びその下にある電子回路）が生じないのを確実になしている。

図示された装置を使用して乾式鍍リフロー方法を実施するに際して、試料チップ 9 のような試料が基盤加熱台 2（例えば、直径が 5.08 cm (2")）上に載置され、反応容器 1 が 10^{-5} torr の基準圧力まで真空排気される。これは、液体空素捕獲拡散ポンプ 10 と回転ポンプ 11 によって行われる。配管 17 を含む推進循環路内の弁 14, 15 及び 16 が作動され、弁 15 及び 16 が閉じられる時に弁 14 が最初に作動される。このようにして、室 1 が回転ポンプ 11 によって相対的に低圧に排気される。次に、弁 14 が閉じられて開放された弁 15 及び 16 を軽てポンプ 10 及び 11 により室 1 が低圧に排気される。

H_2 および Ar 雰囲気 $10 - 100 \text{ m torr}$ の間の圧力で導入されて試料が Pt / PtRh 热電対

(2.45 GHz) はプラズマ振動周波数と同様の大きさであるから、高度の原子スペシーズが放電中にある。これらの原子スペシーズ (Ar⁺ 及び H⁺) は真空ポンプ 10 及び 11 の作用によって下流に掃き流され、ここで鍍接合される試料の表面に衝突する。原子水素は鍍及び鍍接合される表面の両者の表面酸化物から酸素を抽出し、これによって清浄化された金属面を生ずるのである。試料 9 は次に鍍の溶解点まで加熱されてリフローが上述の条件で行われるのである。

本発明による変形方法に於ては、

(1) 供給ガス 7 は純粋水素又は不活性ガス及び水素の混合物になし得る。

(2) 電圧 (プラズマに対して +ve) が +ve イオンを追出す為に同じシールド上に与えられることが出来る。

(3) 磁場がプラズマに与えられてエレクトロンサイクロトロン共鳴 (ECR) 条件を与えて、更にプラズマ密度を増大させることが出来る。

(4) 鍍接合される試料がガス流の方向に対して

によって監視された通りに 63 : 37 共晶 Pb-Sn 鑄の溶融点（例えば、150 - 160 °C）以下の温度に加熱される。この温度で、2.45 GHz のプラズマが反応容器内で 200 W の最大出力電力を有するマイクロ波発生器 6 によって衝突される。これによって水素プラズマ 5 が何れの与えられた試験的条件に対しても試料台 2 の上方の反応容器内の最大容積を占めるように同調されるのである。次に鍍のリフロー温度まで加熱が続けられ、ここで酸化物の除去及びリフロー鍍接が行われるのを可能にするように保持される。一度このことが行われると (60 秒よりも短い時間の後で)、プラズマが遮断されて試料が H_2 および Ar 雰囲気内で励起されるのを許される。

上述の装置は次のように作動する。

供給ガス (Ar + H_2) が図示のようにマイクロ波プラズマ空所 4 の上方で反応装置に流入する。強力なマイクロ波周波数の電場がこれらのガスの分解を生じさせて、これらのガスがグロー放電（即ち、プラズマ）5 になる。励起周波数

何れの角度にもなし得る。

前述の説明から、鍍リフロー法が例として説明されたが、使用された清浄化方法が乾式鍍接方法より他の応用面にも使用出来ることが理解されるところである。

参照文献

1. ピー・エイ・モスクヴィツ、エッチ・エル・イー及びエス・ケイ・レイ、ジャーナル・オブ・ヴァキュウム・サイエンス・テクノロジー, A4 (3), 1986年5月/6月、第 83 8 頁 (P.A. Moskowitz, H.L. Yeh and S.K. Ray, J. Vac. Sci. Technol. A4(3), May/June 1986, p. 838)
2. シー・ジー・エッチ・ウォルト、アルビー-9-314 アニュアル・リサーチ・リポート、1987年11月 - 1988年10月 (C.J. H. Wort, RP9-314 Annual Research Report, Nov. 1987-Oct. 1988)
3. ジェー・ムシル、ヴァキューム、第 36 卷、第 1 - 3 号 (161 - 169), 1986 年

(J. Musil, Vacuum 36, No. 1-3(161-169), 1986)

4. エッチ・ヴィ・ボエーニグ、「プラズマ化学及び技術の基礎」、第VI章、テクノミック・パブリシング・カンパニー・インコーポレーテッド、1988年(H. V. Boeing,

“Fundamentals of Plasma Chemistry and Technology”, Chapter VI, Technomic Publishing Company Inc. 1988)

〔発明の効果〕

本発明は上述のように構成されているから、水素を含むガスの強力なマイクロ波周波数プラズマ内で生ずる原子水素により酸素が金属酸化物から抽出されることによって金属面から金属酸化物が除去されるようになされて従来技術の織接作業に於ける欠点を排除した性能の良好な金属表面清浄化方法が提供されるのである。

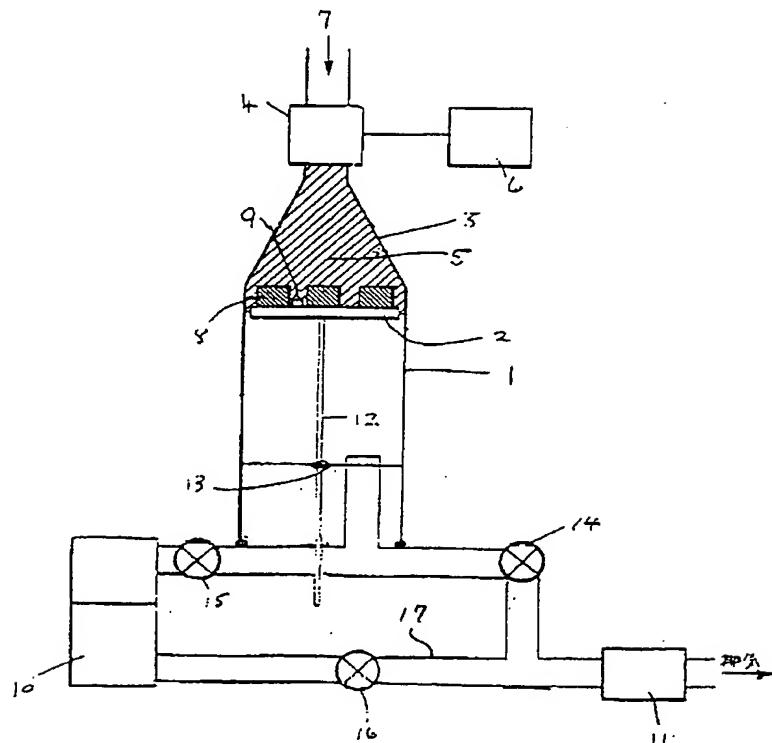
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の乾式リフロー織接方法を実施する為の装置を示す概略図。

1...溶融シリカ真空室即ち反応容器

- 2...電気加熱台
- 3...円錐形部分
- 4...マイクロ波空所
- 5...プラズマ
- 6...マイクロ波発生器
- 7...アルゴン・水素ガス混合物
- 8...穿孔された板
- 9...試料チップ
- 10, 11...真空ポンプ
- 12...システム
- 13...オーリング・シール
- 14, 15, 16...弁
- 17...配管。

代理人 梅村皓



第1図

United States Patent [19]

Pedder et al.

[11] Patent Number: 5,000,819

[45] Date of Patent: Mar. 19, 1991

[54] METAL SURFACE CLEANING PROCESSES

[75] Inventors: David J. Pedder, Warks; Christopher J. Wort, Northants; Kim L. Pickering, Northampton, all of United Kingdom

[73] Assignee: **Plessey Overseas Limited, Ilford, England**

[21] Appl. No.: 442,797

[22] Filed: Nov. 29, 1989

[30] Foreign Application Priority Data

Nov. 30, 1988 [GB] United Kingdom 8827933

[51] Int. Cl.⁵ B44C 1/22; C23F 1/00;
C03C 15/00; C03C 25/06

[52] U.S. Cl. 156/643; 134/1;
156/646; 156/656; 156/667; 204/192.35;
252/79.1

[58] Field of Search 134/1, 2, 31; 156/643,
156/646, 656, 667; 252/79.1; 204/192.32,
192.35

[56] References Cited

U.S. PATENT DOCUMENTS

4,698,130 10/1987 Restall et al. 156/667 X
4,711,698 12/1987 Douglas 156/667 X

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

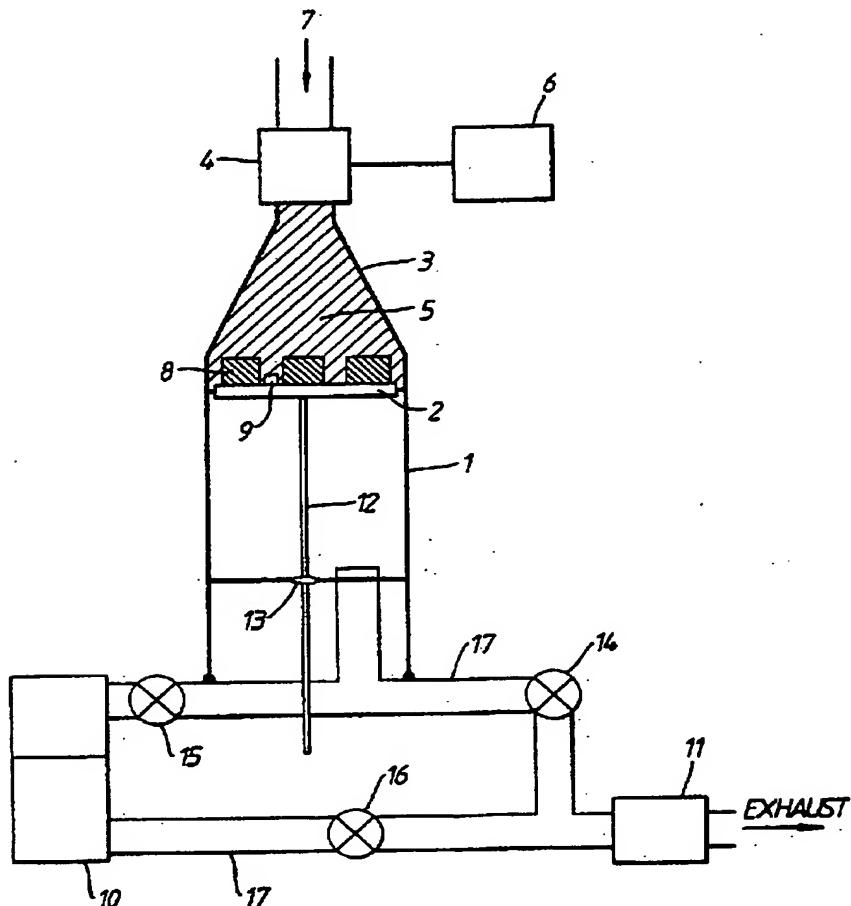
2120278 11/1983 United Kingdom 156/667

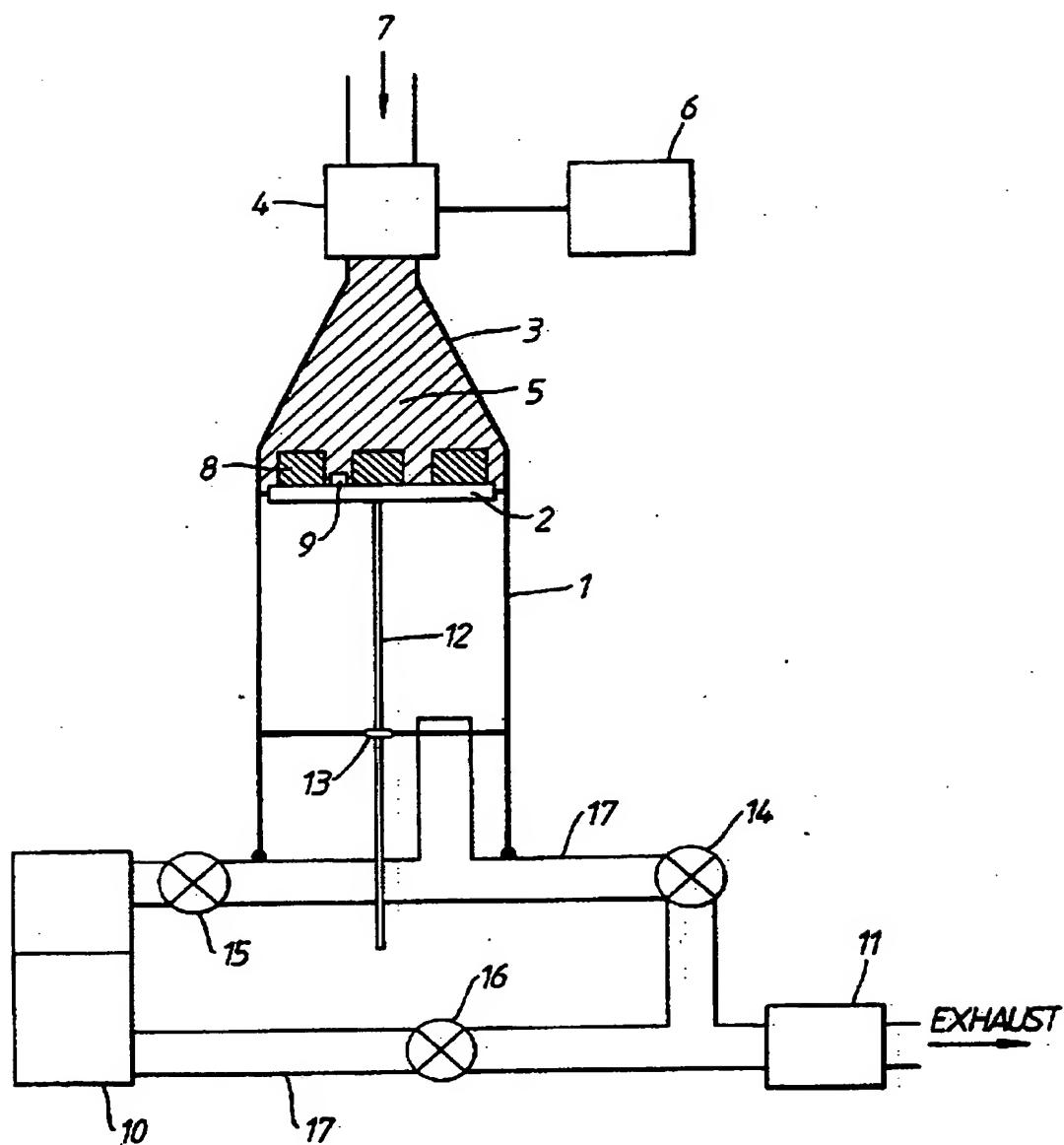
Primary Examiner—William A. Powell
Attorney, Agent, or Firm—Fleit, Jacobson, Cohn, Price,
Holman & Stern

ABSTRACT

A dry solder reflow process, in which metal surface oxides are removed from the solder surface by abstraction of the oxygen from the metal oxide by atomic hydrogen, the atomic hydrogen being created within an intense microwave frequency plasma of a gas containing hydrogen.

5 Claims, 1 Drawing Sheet





METAL SURFACE CLEANING PROCESSES

This invention relates to processes for cleaning metal surfaces by the removal of metal surface oxides and is especially, but not exclusively, applicable to the cleaning of metal surfaces in dry solder reflow processes. Dry solder reflow processes avoid the disadvantage of wet-processing in which the liquid fluxes used are not compatible with vacuum processing technology and may leave undesirable residues after solder reflow.

Dry solder reflow processes may be applied to flip-chip bonding. Flip-chip solder bonding is a true "area bonding" technology for use in microelectronics applications. In contrast to wire-bonding and tape-automated bonding techniques in which bonding locations are limited to the edges of chips, solder bonds may be located anywhere on the flip-chip component. The solder bonding process has been applied to silicon-on-silicon multi-chip modules with much smaller sizes than the same circuits fabricated using surface mount printed circuit board technology and also to various heterostructures such as thermal detector arrays in which large arrays of detectors of dissimilar materials are intimately bonded. Conventionally, liquid fluxes have been required for both solder reflow and bonding, leading to stringent cleaning requirements after bonding to remove potentially corrosive flux residues. The development of a reliable fluxless solder reflow and bonding process would avoid both the need to clean solder-bonded assemblies and the possibility of corrosive residues left after the bonding operation.

Dry process soldering relies upon the interaction of gas phase species with the native oxide, typically 10 nm thick, which coats the solder surface. As a result of this interaction, the oxide is converted into volatile products which are removed by gaseous flow. Recent work [1] on dry processing of lead-tin solders has revolved around the use of halogen containing gases such as CF_2Cl_2 , CF_4 and SF_6 . One disadvantage of these gases, however, is that although the oxide is effectively removed, halide residues can remain on the exposed surface of treated samples. These residues, when exposed to atmospheric moisture, can corrode the solder surface and any other exposed thin metal films. The etching action on the surface oxides may also adversely affect precise control of solder bond height, which can be a critical factor in certain applications. These undesirable effects in halogenated gases have led to the investigation in the present work of alternative dry 'fluxes' for solder reflow.

According to the present invention as broadly conceived there is provided a process for cleaning metal surfaces, in which metal oxides are removed from the metal surfaces by abstraction of oxygen from the metal oxide by atomic hydrogen which is created within an intense microwave frequency plasma of a gas containing hydrogen.

According to the present invention there is also provided a dry solder reflow process eminently suitable for use in flip-chip solder bonding applications, in which metal surface oxides are removed from the solder surface by abstraction of the oxygen from the metal oxide by atomic hydrogen, the atomic hydrogen being created within an intense microwave frequency plasma of a gas containing hydrogen (e.g. a mixture of an inert gas and hydrogen).

Plasma excitation frequencies > 500 MHz are necessary to achieve significant quantities of atomic hydrogen species necessary for the process. The principal advantages are (i) the technique is vacuum compatible (ii) the "flux" gas is cheap and non-toxic (iii) no acidic residues are left after reflow (iv) the oxygen is abstracted rather than etched so no reaction with the metal solder occurs and (v) the sample does not acquire any significant charge (or potential difference with respect to the plasma) and hence damage by ion bombardment is avoided during sensitive electronics processing.

Two effects of interest may occur when atomic hydrogen interacts with an oxidised surface. Firstly, 'oxygen abstraction' may occur, whereby the hydrogen chemically reduces the surface oxides, converting itself to water vapour which is then pumped away. This mechanism applies in the case of Sn-Pb solders, where native oxides of tin and lead are reduced to the metallic state by the atomic hydrogen. The second case applies to silicon oxide surfaces: here the hydrogen reacts both with the oxygen and the silicon to form volatile products (H_2O and SiH_4). In this case, etching of the surface will occur rather than simple chemical reduction.

By way of explanation of the process of the present invention it may here be mentioned that hydrogen is normally a diatomic molecule which as a gas has a reducing effect, albeit small, at the low temperatures involved in the soldering processes of interest here. The reactivity of hydrogen is significantly increased when the molecule is dissociated and atomic hydrogen created. Atomic hydrogen abstracts the oxygen from the surface oxide on the solder and forms OH or H_2O species that are volatile and can be removed from the soldering area. Since the reaction products are non-acidic there is no corrosion of the solder surface or the vacuum equipment.

Molecular hydrogen can be dissociated into reactive atomic hydrogen by several techniques.

- 40 (a) W-filament
- (b) Photo-dissociation
- (c) Electrical discharge

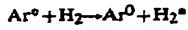
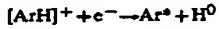
(a) A W-filament at $\sim 2000^\circ C$. will dissociate H_2 into $2H^\bullet$ with an efficiency of $\sim 7\%$; however, the W-filament also thermionically emits large quantities of electrons and heat, that could damage any Si circuitry and is therefore unsuitable for dry processing technologies.

(b) Photo-dissociation of H_2 occurs at wavelengths in the vacuum UV region of the spectrum. Excimer lasers have been used but the capital cost of the equipment is generally prohibitively high.

(c) Electrical discharges, in particular intense plasmas, can generate high concentrations of atomic hydrogen provided the plasma density is sufficiently high to cause significant dissociation. The dissociation of hydrogen by inelastic collisions with electrons requires an energy of 8.8 eV. The collision cross-section for this process is $\sim 1 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$.

The use of a microwave frequency plasma in accordance with this invention has the advantage that it is capable of producing high degrees of ionisation (up to 10%) and electron densities (10^{12} - 10^{13} cm^{-3}) thus enhancing the H_2 dissociation rate. Microwave plasmas are regularly used in PECVD processes for the generation of H^\bullet [2, 3]. High plasma densities produce high concentrations of atomic species, which in turn results in a higher oxide removal rate and, therefore, a reduced processing time.

Thus, in considering the design of a hydrogen plasma based dry processing apparatus, an important criterion is the efficient production of a super-equilibrium concentration of H^0 . The addition of Ar into a hydrogen plasma is expected to increase the concentration of H^0 in the following mechanisms:



In addition to the above effect, the argon increases the plasma density, helping to maintain the discharge at low pressures.

Atomic hydrogen can only recombine to form the stable H_2 molecule by a third-body collision process [4]. The third body is generally the reactor walls and the design of the plasma vessel was considered to be an important factor that could affect the dry processing efficiency.

To keep oxygen impurities in the plasma to a minimum the dry processing apparatus was designed to operate at a pressure exceeding 10 mtorr with a chamber base pressure, prior to dry processing, of 10^{-5} torr.

By way of example reference will not be made to the accompanying drawing which shows an apparatus for carrying out the dry reflow solder process of the invention.

Referring to the drawing the apparatus consists of a cylindrical fused silica vacuum chamber 2" in diameter (1) arranged to be pumped by a rotary pump/oil diffusion pump combination (11) and (10). Within the chamber is an electrically heated platform (2) with a thermocouple (not shown) for temperature monitoring control. This platform (2) may be moved up or down within the chamber by moving its stem (12) through the 'O' ring seals (13) in the baseplate. At the top of the chamber is a conical section (3) leading to a small tunable microwave cavity (4) in which plasma (5) may be generated by a 200 W, 2.45 GHz microwave generator (6). An argon-hydrogen gas mixture (7) is introduced into the top of the microwave cavity, its flow rate being controlled by a precision needle valve. The gas flow sweeps atomic hydrogen species generated in the plasma (5) downwards to solder coated samples, such as sample chip (9) on the heated platform (2).

An earthed microwave shield in the form of a perforated plate (8) is used to screen the solder surface of the chip from the microwave frequency electric field and ensure that no surface charging of the solder (and underlying electronics) occurs.

In carrying out a dry solder reflow process using the apparatus shown in the drawing samples such as chip sample (9) are placed on the substrate heater platform (2) (e.g. 2" in diameter) and the reaction vessel (1) is evacuated to a base pressure of 10^{-5} torr. This is achieved by a liquid nitrogen trapped diffusion pump (10) and a rotary pump (11). The valves (14), (15) and (16) in the pumping circuit including ducting (17) are operated so that the valve (14) is initially operated when valves (15) and (16) are closed. In this way the chamber (1) is evacuated to a relatively low pressure by the rotary pump (11). The valve (14) is then closed and the chamber (1) evacuated to a lower pressure by the

pumps (10) and (11) through the opened valves (15) and (16).

An atmosphere of H_2/Ar is introduced at a pressure between 10-100 m torr and the samples heated to a temperature below the melting point of the 63:37 Eutectic Pb:Sn solder (i.e. $150^{\circ}14 160^{\circ}$ C.) as monitored by a Pt/PtRh thermocouple. At this point a 2.45 GHz plasma is struck within the reaction vessel, by the microwave generator (6) that has a maximum output power of 200 W. The hydrogen plasma (5) is then tuned so that for any given experimental conditions, it occupies a maximum volume in the reaction vessel above the sample platform (2). Heating is then continued to the solder reflow temperature, where it is held to allow oxide removal and reflow soldering to occur. Once this is achieved (after a period of less than 60 seconds), the plasma is switched-off and the samples allowed to cool under the H_2/Ar atmosphere.

The apparatus functions as follows:

The input gases ($Ar + H_2$) enter the reactor as shown above the microwave plasma cavity region (4). An intense, microwave frequency electric field causes a break-down of these gases which then become a flow-discharge (or plasma) (5). Since the excitation frequency (2.45 GHz) is of similar magnitude to the plasma oscillation frequency, a high degree of atomic species are present in the discharge. These atomic species (Ar^+ and H^+) are swept down-stream by the action of the vacuum pumps (10) and (11) where they impinge upon the surface of the sample to be soldered. The atomic hydrogen "abstracts" oxygen from the surface oxide of both the solder and the surface to be soldered thereby leaving a clean metallic surface. The sample (9) is then heated to the melting point of the solder and reflow occurs under the above conditions.

In alternative processes according to the invention:

- (1) the input gas (7) could be pure hydrogen or a mixture of any inert gas and hydrogen.
- (2) A voltage (+ve with respect to the plasma) could be placed on the same shield to repel any +ve ions.
- (3) A magnetic field could be applied to the plasma to give the electron cyclotron resonance (eCR) condition to further enhance plasma density.
- (4) Sample to be soldered can be at any angle ϕ to the gas flow direction.

It will be understood from the foregoing description that although a solder reflow process is described by way of example the cleaning process utilised could be used in applications other than dry solder processes.

References

1. P. A. Moskowitz, H. L. Yeh and S. K. Ray, *J. Vac. Sci. Technol.* A4(3), May/June 1986, p. 838.
2. C. J. H. Worth, RP9-314 Annual Research Report, Nov. 1987-Oct. 1988.
3. J. Musil, *Vacuum*, Volume 36, No. 1-3 (161-169), 1986.
4. H. V. Boenig, "Fundamentals of Plasma Chemistry and Technology", Chapter VI, Technomic Publishing Company Inc. 1988.

We claim:

1. A cleaning process for the removal of surface metal oxides from metal surfaces of articles, comprising the steps of:
positioning at least one article to be cleaned within a reaction chamber;

introducing a gas mixture containing hydrogen into a plasma generating microwave device to produce atomic hydrogen and causing the atomic hydrogen so produced to flow into the reaction chamber for the abstraction of oxygen from the surface metal oxides of said article.

2. A dry solder reflow process including a cleaning operation for the removal of surface metal oxides from solder surfaces of articles to be bonded by soldering, comprising the steps of:

positioning at least one article to be cleaned and dry soldered within a reaction chamber and heating said article;

15

introducing a gas mixture containing hydrogen into a plasma generating microwave cavity to produce atomic hydrogen and causing the atomic hydrogen so produced to flow into the reaction chamber for the abstraction of oxygen from said surface metal oxides as the temperature of the article within the reaction chamber is raised to the solder reflow temperature.

3. A process as claimed in claim 2, in which the gas comprises a mixture of an inert gas and hydrogen.

4. A process as claimed in claim 3, in which the inert gas is argon.

5. A dry solder reflow process as claimed in claim 2, in which the process is applied to flip-chip bonding.

* * * * *

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65